I. Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure.

II. Über einige Derivate der Amidosulfonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

F. Kretschmer

aus Zantoch N/M.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1895.

I. Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure.

Die untersalpetrige Säure ist schon öfters der Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen. Die Salpetersäure und ihre Salze, sowie die salpetrige Säure, werden durch Reduktionsmittel in saurer Lösung leicht in Ammoniak übergeführt, in alkalischer Lösung jedoch in die untersalpetrige Säure.

Im Jahre 1863 nahm P. de Wilde[1]) Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösungen salpetersaurer und salpetrigsaurer Salze vor. Er fand, dass hierbei eine lebhafte Gasentwickelung stattfand. Dieses Gas erwies sich durch genaue Analysen nicht als Wasserstoff, sondern als ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul zu fast gleichen Teilen. Ob nun mit verdünnten oder konzentrierten Lösungen gearbeitet wurde, die Wirkung blieb fast immer dieselbe; es bildeten sich kaum Spuren von Ammoniak.

Die Untersuchungen von Stas,[2]) welche um dieselbe Zeit ausgeführt wurden, haben die von Wilde bestätigt.

1870 fand Maumené[3]) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrate einen säureartigen Körper, welcher mit Silbernitrat ein Salz von der Formel AgNO liefern sollte. Der freien Säure gab er die Formel $N_4H_2O_3$.

Frémy[4]) fand, dass Natriumamalgam die Nitrate zuerst in Nitrite überführt, dass alsdann Hydroxylamin entstehe und sich Stickstoff und Stickoxydul entwickeln.

[1]) Bull de l'Acad. Roy. de Belg. t. 15. p. 560
[2]) Bull de l'Acad. Roy. de Belg. 1863 p. 524
[3]) Compt. rend. 70 p. 149
[4]) ibid. 66 p. 1207

1871 untersuchte Divers[1]) dieselbe Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrate. Er liess vier Atome Natrium in Form von Amalgam auf 1 Molekül Nitrat einwirken. Als Zwischenprodukt fand auch er Nitrit und als Endprodukt Hyponitrit, welches er nach Neutralisation der alkalischen Lösung mit Essigsäure durch Zusatz von Silbernitrat in das unlösliche Silberhyponitrit überführte. Dieses Silbersatz war von schöner gelber Farbe und von der angenommenen Zusammensetzung AgNO. Divers fand jedoch bei seinen Silberbestimmungen niemals den berechneten Prozentgehalt von 78,26, sondern im Durchschnitt nur 77,3% Silber. Trotzdem glaubte er obige Formel für sein Salz annehmen zu dürfen, weil dasselbe stets eine schwarze Verunreinigung zeigte, die er der Unreinheit seines Natriumamalgams zuschrieb. Aus diesem Silbersalze setzte er die Säure durch Salzsäure in Freiheit.

Van der Plaats[2]) stellte auch das Silbersalz dar und aus diesem die freie Säure, indem er das Silbersalz in Wasser fein verteilte und soviel Salzsäure hinzusetzte, dass ein geringer Überschuss des Salzes nicht angegriffen wurde. Nach dem Abfiltrieren ist die Flüssigkeit klar und farblos wie Wasser, reagiert aber stark sauer. Sie enthält weder Silber noch Chlor. Mit Silbernitrat giebt sie den bekannten gelben Niederschlag, der durch Zusatz von Ammoniak bis zur Neutralisation verstärkt wird. Die in Wasser gelöste freie Säure färbte Jodkaliumstärke blau und reduzierte Chamäleonlösung.

Eine andere Darstellungsweise des Salzes zu finden, gelang van der Plaats nicht, ebensowenig wie ausser dem Silbersalz noch andere Salze zu isolieren. In Lösung existieren das Natrium- und Ammoniumsalz, welche sich jedoch leicht oxydieren und infolge dessen nicht rein zu erhalten sind.

[1]) Proceedings of the Royal Soc. of London 19. p. 425.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. p. 1507, anno 1877

Um diese selbe Zeit untersuchte auch Zorn[1]) den von Divers erhaltenen Körper genauer und fand, dass die schwarze Beimengung reduziertes Silber sei. Es bildete sich kurz nach der Fällung des gelben Salzes an den Wänden des Gefässes ein Silberspiegel. Nachdem der gelbe Niederschlag in konzentriertem Ammoniak gelöst war, blieb das schwarze metallische Silber zurück, welches sich als solches erwies. Um nun den Körper rein zu erhalten, löste er ihn in stark verdünnter, kalter Salpetersäure, filtrierte ab und fällte das Silbersalz durch Neutralisieren mit Ammoniak. Das Silberhyponitrit fällt als schön gelber, flockiger Niederschlag aus. Die Silberbestimmungen gaben im Mittel 78,24% Ag, entsprechend den berechneten 78,26%.

Der gelbe flockige Niederschlag des Silbersalzes war in Wasser unlöslich; ohne Zersetzung jedoch sowohl in Ammoniak wie in kalter sehr verdünnter Salpetersäure löslich, aus welchen Lösungen er durch Neutralisieren wieder gefällt werden kann. Durch konzentrierte Säuren wird er unter Gasentwicklung (Salpetersäure giebt rote Dämpfe) zersetzt. Durch zerstreutes Tageslicht, ebenso durch Erhitzen auf 100° wird das Salz nicht zersetzt.

Zorn gelang es auch, den Körper zur Krystallisation zu bringen, indem er ihn in wenig konzentriertem Ammoniak löste und die Lösung über Schwefelsäure unter eine Glasglocke stellte. Nach dem Verdunsten des Ammoniak fand er kleine kuglige gelbe Krystallaggregate.

Divers sowohl wie Zorn erhielten bei der Reduktion mit Natriumamalgam nur geringe Ausbeuten. Zorn versuchte daher durch Reduktion von Bariumnitrit grössere Ausbeuten zu erzielen. Er erhielt hierbei eine dreimal grössere Ausbeute, und da bei der Operation keine Verunreinigungen auftraten, das Salz gleich analysenrein.

[1]) Ibid. 1877, p. 1306; 1878, p. 1630; 1879, p. 1510; 1882, p. 1700 u. 1258; Zorn, Habilitationsschrift, Heidelberg 1879.

Das jetzt technisch dargestellte Kaliumnitrit ist jedoch ziemlich rein und kann daher sehr gut angewandt werden.

Einen anderen Versuch zur Gewinnung grösserer Mengen des Silberhyponitrits machte Zorn, indem er in die mittlere Kugel eines Kipp'schen Apparates Natriumamalgam brachte, zu welchem er aus der unteren Kugel durch Flüssigkeitsüberdruck die Lösung von Natriumnitrit allmählich hinzutreten liess. Die Regulierung der Reaktion liegt durch die Anwendung des Kipp'schen Apparates in der Hand, und da dieselbe sehr heftig ist, so mässigte Zorn dieselbe durch Einstellen des ganzen Apparates in Eis.

Zorn beobachtete ferner zuerst die Bildung von Alkalihyponitrit bei der Elektrolyse von Natriumnitrit unter Anwendung von Quecksilberelektroden. Der Prozess verläuft schliesslich nach demselben Prinzipe, da sich Amalgam an der negativen Elektrode bildet.

Zorn bezeichnet das Silbersalz als Nitrosylsilber. Durch Einwirkung dieses Nitrosylsilbers auf Jodäthyl erhielt er den sehr explosiblen Körper C_2H_5NO. Trotzdem der Dampfdichtebestimmung dieses Körpers sich grosse Schwierigkeiten in den Weg stellten, so fand er doch, dass das Molekulargewicht das Doppelte verlangte, also: $2\,C_2H_5NO$.

Das chemische Verhalten dieses Körpers entspricht aber weder den Nitrosoverbindungen noch den Estern, dagegen erinnern sowohl seine chemischen wie physikalischen Eigenschaften sehr an die Diazoverbindungen; es kommt ihm also die Formel:

$$C_2H_5 — O — N = N — O — C_2H_5$$

zu; dem entsprechend hat das Silbersalz die Formel:

$$Ag — O — N = N — O — Ag.$$

Fernerhin gelang es Zorn ein saures Barytsalz der untersalpetrigen Säure darzustellen, ein Beweis für die zweifache Basicität derselben.

R. Mencke[1]) erhielt durch das Schmelzen von Natriumnitrat mit Eisenfeilspähnen untersalpetrigsaures Natrium, was Zorn jedoch nicht bestätigen konnte.

Als ein neues Reduktionsmittel wandte nun Zorn Eisenoxydulhydrat an, weil hierbei kein Hydroxylamin als Nebenprodukt entsteht. Die Ausbeute ist jedoch eine ebenso geringe, wie bei der Reduktion mit Amalgam, wie Divers und Tamesasa Haga[2]) fanden.

D. Berthelot und Ogier[3]) nahmen, gestützt auf thermochemische Untersuchungen für das Silberhyponitrit die Formel $Ag_4N_4O_4$ an, welche sie auch durch die Analyse bestätigt fanden. Divers und Tamasesa Haga wiesen jedoch nach, dass das Salz leicht eine Beimengung von Nitrit und Nitrat enthält, welche sehr fest haftet. Diese Verunreinigungen veranlassen den veränderten Stickstoff- und Sauerstoffgehalt.

V. Meyer[4]) fand bei der Einwirkung konzentrierter Lösungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit, dass unter starker Erwärmung Stickoxydul entwich:

$$NH_2 — OH + NO_2H = 2H_2O + N_2O.$$

Verdünnte wässrige Lösungen wirkten in der Kälte nicht aufeinander ein, beim Kochen fand Gasentwicklung statt. Ob in der verdünnten Lösung ein Nitrit des Hydroxylamins bestehe, liess er dahingestellt sein.

Während ich noch mit meinen Versuchen über die untersalpetrige Säure beschäftigt war, veröffentlichte W. Wislicenus[5]) eine neue Bildungsmethode der untersalpetrigen Säure. Er versetzte schwefelsaures Hydroxylamin in verdünnter wässriger Lösung mit der berechneten Menge einer Natriumnitritlösung, erwärmte rasch im Wasserbade auf 50°. Es findet lebhafte Gas-

---

1) Chem. Soc. J. 33, p. 401; Chem. News 37, p. 268.
2) Chem. Soc. J. 45, p. 78.
3) Compt. rend. 96, p. 84.
4) Lieb. Ann. 175, p. 141.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 771.

entwickelung statt. Ohne Rücksicht hierauf zu nehmen, wird Silbernitratlösung im Überschuss hinzugesetzt. Nitrosylsilber fällt dann als schön gelber, feinverteilter Niederschlag aus, der durch Schütteln sich zusammenballt und nach längerem Stehen sich dunkel färbt. Durch Auskochen mit Wasser wird er vom beigemengten Silbernitrit befreit. In kalter verdünnter Salpetersäure gelöst, filtriert, wird er durch Neutralisieren der Flüssigkeit mit Ammoniak rein gefällt. Auch Wislicenus fand, dass die Ausbeute eine schlechte und oft wechselnde ist.

Nach V. Meyer ist die Existenz eines Hydroxylaminnitrites unbestimmt. Ein anderes Zwischenprodukt entsteht jedoch, wie Wislicenus zeigt, nämlich die untersalpetrige Säure. Da dieselbe durch direktes Diazotieren des Hydroxylamins hergestellt wurde, so könnte man dieselbe auch „Diazosäure“ nennen (Wislicenus).

In neuester Zeit hat A. Thum[1]) seine Untersuchungen über die untersalpetrige Säure veröffentlicht. Er erwartet durch weitere Arbeiten vielleicht auf die möglichen Zwischenglieder zwischen Hxdroxylamin und salpetriger Säure zu kommen.

Hydroxylamin	Hydrazo-hydroxyl	Azohydroxyl	Azoxyhydroxyl	salpetrige Säure
H_2N-OH	$HN-OH$	$N-OH$	$N-OH$	$O=N-OH$
H_2N-OH	|	||	O |	$O=N-OH$
	$HN-OH$	$N-OH$	$N-OH$	

Alle bisher angeführten Untersuchungen und Darstellungsweisen der untersalpetrigen Säure haben nur wenig befriedigende Resultate und schlechte Ausbeuten ergeben. Auch mir ist es niemals gelungen, durch Reduktion der Nitrite mit Natriumamalgam das von Zorn angegebene Maximum der Ausbeute zu erhalten. In der Erwartung, vielleicht bessere Ausbeuten zu er-

[1]) Monatshefte für Chemie 14, p. 294.

langen, wurde die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin untersucht. Leider sind auch hierbei die Ausbeuten nur sehr geringe.

Nach mancherlei Misserfolgen gelang es, das Auftreten der untersalpetrigen Säure bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Silbernitrit zu beobachten.

10 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in einem geräumigen Becherglase in ungefähr $^1/_2$ Liter Wasser gelöst, die Flüssigkeit durch Hineinwerfen von Eisstücken und durch äussere Kühlung mit Eiswasser auf 0° gebracht und in kleinen Mengen 28 g geschlämmtes Silbernitrit eingetragen. Die Umsetzung geht sogleich vor sich, was an dem Übergang des salpetrigsauren Silbers in weisses schwammiges Chlorsilber zu bemerken ist. Gasentwicklung tritt anfangs nicht, oder doch nur spurenweise auf, woraus hervorgeht, dass das in der ersten Phase entstehende salpetrigsaure Hydroxylamin in kalter verdünnter Lösung wenigstens kurze Zeit als solches vorhanden ist. Die Anwesenheit desselben ergiebt sich auch aus der Thatsache, dass auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Probe der Lösung ein reichlicher Niederschlag von salpetrigsaurem Silber entsteht.

Nachdem alles Silbernitrit unter Umrühren eingetragen worden ist, giesst man die Lösung, welche stark sauer reagiert, vom Chlorsilberniederschlag ab und giebt, wenn Gasentwickelung beginnt, Silbernitratlösung hinzu. Es fällt ein gelber flockiger Niederschlag in geringer Menge aus, welcher sich nach Neutralisation der stark sauren Lösung vermehrt. Derselbe enthält nicht unbedeutende Mengen von $AgNO_2$ beigemengt. Um den Niederschlag von beigemengtem reduzierten Silber zu befreien, wird derselbe in kalter verdünnter Salpetersäure gelöst, von den Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert. Es fällt ein schön gelber Niederschlag aus, welcher auf einem Filter

gesammelt wird. Derselbe wird mit heissem Wasser gut ausgewaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure keinen Niederschlag von AgCl und keine Reaktion auf salpetrige Säure mehr giebt. Darauf wird mit Alkohol und Äther nachgewaschen und der Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ausbeute: 0,6 g.

Obwohl die Substanz dem nach den Angaben von Zorn dargestellten untersalpetrigsaurem Silber ähnlich sieht, so ergiebt die Analyse zu wenig Silber. Ferner giebt die Substanz die Reaktionen der salpetrigen Säure, trotzdem die Verbindung in Wasser unlöslich war und ihr durch Behandeln mit viel heissem Wasser kein Silbernitrit mehr entzogen werden konnte.

Es ist daher anzunehmen, dass in dem Körper ein unlösliches Doppelsalz von Silbernitrit und -hyponitrit vorliegt. In der That liefern die Silberbestimmungen Zahlen, welche mit dem für das Doppelsalz

$$Ag_2N_2O_2, 2AgNO_2$$

berechneten Werten nahe übereinstimmen.

Von dem Silberhyponitrit unterscheidet sich das Salz auch durch die geringe Widerstandsfähigkeit gegen Wärme. Durch langsames Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhält man das Doppelsalz in kleinen gelben Krystallkörnchen, welche fest an den Gefässwänden haften und sich auch im Dunkeln unter Schwarzfärbung wenigstens oberflächlich zersetzen.

Analyse:

I. Angew. Substanz: = 0,1517 g,
erhaltenes AgCl: = 0,1485,
entsprechend: 0,11176 gAg.

Gefunden:	Berechnet für $Ag_2N_2O_2$, $2AgNO_2$:
73,67 %	73,97 % Ag.

II. Angew. Substanz: = 0,1728 g,
erhaltenes AgCl: = 0,1688
entsprechend: 0,1271 g Ag.
Gefunden: 73,55 % Ag.

Es wurde nun versucht, das Doppelsalz aus seinen Komponenten herzustellen. 0,4264 g $Ag_2N_2O_2$ u. 0,4194 g (die berechnete Menge) $AgNO_2$ wurden je in Ammoniak gelöst und abfiltriert. Beide Lösungen wurden zusammengegeben und mit kalter verdünnter Salpetersäure neutralisiert. Das hierbei ausfallende gelbe Silbersalz wurde mit heissem Wasser auf ein gewogenes Filter gebracht, mit H_2O ausgewaschen, bis das Filtrat keine Silberreaktion mehr zeigte. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther wurde im Vacuum getrocknet. Es wurden 0,31 g Silbersalz erhalten.

Analyse:
Angew. Substanz: = 0,291 g,
erhaltenes AgCl: = 0,2945,
entsprechend: 0,2216 g Ag.
Gefunden: 76,15 % Ag.

Bei einem zweiten Versuche wurden 0,4718 g $Ag_2N_2O_2$ mit 0,4662 g $AgNO_2$ zusammengebracht. Es wurden 0,2138 g Silbersalz erhalten:

Analyse:
Angew. Substanz: = 0,2138 g,
erhaltenes AgCl: = 0,215,
entsprechend: 0,1618 g Ag.
Gefunden: 75,7 % Ag.

Berechnet wurden für das Doppelsalz 73,97 % Ag. Es ist demnach nicht gelungen, dasselbe auf diese Art herzustellen.

Ein anderer Versuch, um zum Silberhyponitrit zu gelangen, bestand darin, dass 10 g salzsaures Hydroxylamin wiederum unter guter Kühlung mit 28 g $AgNO_2$ versetzt wurden. Nach längerem Stehen wurde vom

AgCl abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade schnell auf 60° erhitzt, wobei lebhafte Gasentwickelung stattfand. Nun wurde schnell Silbernitratlösung hinzugegeben. Es fällt wiederum ein gelber Niederschlag aus, der durch Neutralisieren der Lösung vermehrt wird. Der Niederschlag wurde wie oben gereinigt. Ausbeute 0,7 g.

Analyse:

Angew. Substanz: = 0,2203 g,
erhaltenes AgCl: = 0,2214,
entsprechend: 0,16663 g Ag.
Gefunden: 75,63 % Ag.

Obgleich mit heissem Wasser lange Zeit der Niederschlag gewaschen worden war und im Filtrat sich keine Silberreaktion mehr zeigte, so ergiebt die Analyse für das Hyponitrit zu wenig Silber (ber. 78,26 % Ag).

Analog den Versuchen von Zorn, welcher Bariumnitrit anwandte, wurden 40 gr Strontiumnitrit mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumamalgam reduziert. Hierbei scheidet sich das schwer lösliche $Sr(OH)_2$ aus, von welchem abfiltriert wird. Nach dem Neutralisieren wird wiederum durch Silbernitrat das gelbe Silberhyponitrit gefällt, welches auf die gewöhnliche Weise gereinigt wird. Ausbeute: 2 g.

Die von diesem Salze gemachten fünf Silberbestimmungen geben im Mittel 75,00 % Silber. Es ist trotzdem mit heissem Wasser kein Silbernitrit mehr auszuwaschen gewesen. Da auch hier wiederum zu wenig Silber gefunden wurde, so muss das Hyponitrit das Nitrit so fest umschliessen, dass letzteres durch Dekantieren mit heissem Wasser nicht entfernt werden kann; oder sollte sich auch hier noch ein Zwischenprodukt gebildet haben?

Eine andere Reduktion von 40 g Kaliumnitrit durch

einen grossen Überschuss von Natriumamalgam lieferte 2,3 g Silberhyponitrit.

Nach all dem bisher Angeführten ist ersichtlich, dass durch die bis jetzt bekannten Methoden zur Herstellung von Silberhyponitrit nur ganz geringe Ausbeuten zu erzielen sind. Dieses dürfte wohl hauptsächlich seinen Grund in der leichten Zersetzbarkeit der untersalpetrigen Säure in Wasser und Stickoxydul finden.

Bleihyponitrit.

40 g Kaliumnitrit wurden mit Natriumamalgam reduziert, die Lösung mit Essigsäure bis fast zur neutralen Reaktion versetzt und eine Lösung von Bleiacetat hinzugegeben. Es fällt ein weisser, flockiger, amorpher Niederschlag, welcher langsam krystallinisch wird und sich in ein Gemenge von gelben, radialfaserigen Kügelchen und weissen Krystallkörnern umwandelt. Durch mechanisches Auslesen gelang es, die gelben Kügelchen, welche das Bleihyponitrit darstellen, von den weissen Kryställchen der Hauptsache nach zu trennen. Eine vollständige Isolierung des gelben Bleisalzes ist nicht möglich, weil die weissen Krystalle mit den gelben Kügelchen teilweise verwachsen sind. Die Bleibestimmung gab folgendes Resultat:

Analyse:

Angew. Substanz: = 0,339 g,
erhaltenes $PbSO_4$: = 0,378 g.

Gefunden:	Berechnet für PbN_2O_2:
Pb = 76,18 %	77,53 %

Das gelbe Bleisalz verpufft beim Erhitzen im Probierröhrchen unter Ausstossen eines grauen Rauches. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das weisse Salz. Die Menge des letzteren war zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichend. Auch die Ausbeute an Bleihyponitrit ist nur eine geringe.

Eine Bleibestimmung des weissen Salzes, welches jedoch von dem gelben nicht vollständig getrennt werden konnte, ergab nachstehendes Resultat:

Analyse:

Angew. Substanz: = 0,204 g,
erhaltenes $PbSO_4$: = 0,212 g,
gef. Pb: = 70,99 %.

II. Über einige Derivate der Amidosulfonsäure.

Durch Einwirkung von schwefligsaurem auf salpetrigsaures Kali hat Fremy[1]) die Kalisalze der Schwefelstickstoffsäuren dargestellt. Während Fremy nur die empirische Zusammensetzung dieser Körper feststellte, wurde später von Claus[2]) in Gemeinschaft mit Koch durch erneute Versuche die Konstitution dieser Säuren festzustellen versucht. Diese Verbindungen enthalten demnach die Gruppe $-SO_3K$ bald an 3 = bald an 5wertigen Stickstoff gebunden. Claus teilt die Verbindungen in 3 Gruppen:

1) Sulfammonsäureverbindungen, deren fünfwertiger Stickstoff mit Wasserstoff und Sulfogruppen verbunden ist:

Tetrasulfammonsaures	Kali	$HN(SO_3K)_4 + 3H_2O$
Trisulfammonsaures	„	$H_2N(SO_3K)_3 + 2H_2O$
Disulfammonsaures	„	$H_3N(SO_3K)_2$.

Beim Glühen mit Natronkalk geben diese Verbindungen ihren ganzen Gehalt an Stickstoff als Ammoniak ab.

2) Sulfoxyazosaure Salze, deren fünfwertiger Stickstoff mit Sulfogruppen, Wasserstoff und Sauerstoff verbunden ist.

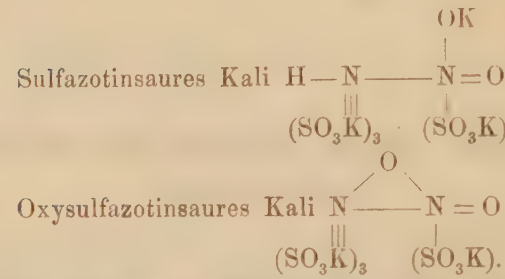
---

[1]) Liebig's Ann. 56, p. 315.

[2]) ibid. 152, p. 336 u. 351; ibid. 158, p. 52 u. 194.

Trisulfoxyazosaures Kali $O-N-(SO_3K)_3+H_2O$

Disulfhydroxyazosaures Kali $O-N=(SO_3K)_2+2H_2O$.



Sulfazotinsaures Kali

Oxysulfazotinsaures Kali

Beim Glühen mit Natronkalk geben diese Verbindungen nur einen Teil ihres Stickstoffs als Ammoniak ab.

3) Sulfaminsäureverbindungen, welche dreiwertigen Stickstoff enthalten:

Sulfhydroxylaminsaures Kali $HO-NH-SO_3K$

Sulfhydroxylaminsäure . . $HO-NH-SO_3H$.

Claus giebt dem am leichtesten herzustellenden Tetrasulfammonsaurem Kali die Formel:

$$H-N\equiv(SO_3K)_4+3H_2O.$$

Es entsteht aus neutraler Kaliumsulfitlösung durch Zusatz von Kaliumnitrit und ist nur bei gewöhnlicher Temperatur beständig. In siedendem, schwach alkalischem Wasser aufgelöst, spaltet es eine Sulfogruppe ab und ersetzt dieselbe durch Wasserstoff. Beim Erkalten krystallisiert alsdann trisulfammonsaures Kali $H_2=N\equiv(SO_3K)_3+2H_2O$ aus. Dieses Salz giebt in nicht alkalischer Lösung wiederum eine Sulfogruppe ab, und es scheidet sich disulfammonsaures Kali

$$H_3\equiv N=(SO_3K)_2$$

aus.

Das monosulfammonsaure Kalium $H_4=N-(SO_3K)$, welches mit schwefligsaurem Kaliumammoniak isomer oder identisch sein müsste, darzustellen, gelang Claus

nicht, da sich das disulfammonsaure Kali beim Kochen mit verdünnten Säuren in Schwefelsäure, Ammoniak und etwas schweflige Säure zersetzt.

Berglund[1]) untersuchte die Körper, welche bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Schwefelsäureanhydrid und Chlorsulfonsäure $ClSO_2.OH$ entstehen. Er erhielt hauptsächlich das Ammonsalz der Imidosulfonsäure: $NH\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}$ und aus diesem das imidosulfonsaure Kalium $NH(SO_3K)_2$, welches mit dem disulfammonsauren Kali von Claus identisch ist. Weil nun dieses Salz nicht gut aus Ammoniak und Chlorsulfonsäure entstehen kann, so erklärt Berglund die Formel von Claus für falsch. Das trisulfammonsaure Kali sieht er unter Abzug zweier Wasserstoffatome als nitrilosulfonsaures Kali $N(SO_3K)_3$ an.

Diese Untersuchungen von Berglund wurden nun durch Raschig's[2]) eingehende Studien bestätigt. Die Bestimmungen des Gehaltes von Schwefel, Stickstoff und Kalium konnten die Entscheidung zwischen den Formeln $NH_3(SO_3K)_2$ und $NH(SO_3K)_2$ nicht bringen. Deshalb untersuchte Raschig die Eigenschaften des Körpers. Er besitzt keinen reduzierenden Charakter, da seine Lösung durch einen Tropfen Permanganatlösung bleibend gerötet wird. Beim mehrstündigen Erwärmen mit viel konzentrierter Salzsäure auf 100°, fiel durch Chlorbarium noch nicht aller Schwefel als $BaSO_4$ aus; erst wenn die konzentrierte wässrige Lösung mit dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt wird, tritt dies ein. Im Rohre selbst befand sich aber absolut kein Überdruck. Die Bestimmungen der Schwefelsäure und des Ammoniak gaben die für $NH(SO_3K)_2$ berechneten Werte. Hätte der Körper die Formel $NH_3(SO_3K)_2$, so

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX. 252, 1896.

[2]) Liebig's Ann. 241, p. 161.

müsste aber Wasserstoff oder ein Reduktionsprodukt der Schwefelsäure entstanden sein.

Darnach giebt es also kein disulfonammonsaures Kali, sondern imidosulfonsaures Kali; ebenso muss das trisulfammonsaure Kali von Claus nitrilosulfonsaures Kali heissen. Fernerhin zeigt Raschig, dass das tetrasulfammonsaure Kali von Claus zum grössten Teil aus nitrilosulfonsaurem Kali besteht.

Es giebt demnach folgende Stufenleiter, in welcher der Stickstoff dreiwertig ist:

NH_3	Ammoniak
$NH_2(SO_3K)$	Amidosulfonsaures Kali
$NH(SO_3K)_2$	Imidosulfonsaures „
$N(SO_3K)_3$	Nitrilosulfonsaures „

Vorher war bereits Mendelejeff[1]) auf spekulativem Wege zu dieser Ansicht gelangt.

Raschig beschreibt nun die Produkte der Reaktion zwischen salpetriger und schwefliger Säure in alkalischer Lösung und ihre Derivate. Das nitrilosulfonsaure Kalium $N(SO_3K)_3 + 2H_2O$ wird am besten nach der von Claus angegebenen Methode dargestellt: 141 g K_2SO_3 wirken in wässriger Lösung auf 25 g KNO_2-lösung.

Das entstehende nitrilosulfonsaure Kali wird aus alkalischer Lösung umkrystallisiert. Es bildet lange dünne rhombische Nadeln von schönem Seidenglanz. Löst man dasselbe in siedendem Wasser auf und setzt Chlorbarium hinzu, so scheidet sich $^2/_3$ des Schwefelgehaltes als $BaSO_4$ ab. Die Verbindung setzt sich also nach folgender Gleichung um:

$$N(SO_3K)_3 + 2H_2O = NH_2(SO_3H) + K_2SO_4 + KHSO_4.$$

Sie geht also in Amidosulfonsäure über, welche in saurer Lösung beständig ist und durch Chlorbarium nicht gefällt wird. Auch schon beim Aufbewahren verlieren die Krystalle des nitrilosulfonsauren Kali ihren Glanz

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. III. 872.

und setzen sich um, doch bleibt die Reaktion grösstenteils schon beim imidosulfonsauren Kali stehen.

$$N(SO_3K)_3 + H_2O = NH(SO_3K)_2 + KHSO_4.$$

Imidosulfonsaures Kali entsteht, wenn man nitrilosulfonsaures Kali, mit wenig sehr verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet, einen Tag lang stehen lässt. Man krystallisiert dann den mit kaltem Wasser gewaschenen Krystallbrei aus schwach ammoniakalischer Lösung um. Imidosulfonsaures Kali fällt in monosymetrischen prismatischen Krystallen aus.

Setzt man zur schwach angesäuerten, siedenden wässrigen Lösung Chlorbarium, so fällt nur die Hälfte alles Schwefels als schwefelsaurer Baryt aus, nach der Gleichung:

$$NH(SO_3K)_2 + H_2O = NH_2(SO_3H) + K_2SO_4$$

Amidosulfonsäure.

Amidosulfonsaures Kali wird leicht aus nitrilosulfonsaurem oder imidosulfonsaurem Kali erhalten, wenn man diese Salze mit wenig Wasser einige Zeit im Sieden erhält. Die entstandene freie Schwefelsäure wird durch kohlensauren Kalk entfernt; vom gebildeten schwefelsaurem Kalk wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Es fällt zuerst schwefelsaures Kali aus, und aus der dickflüssigen Mutterlauge schiessen grosse, gut ausgebildete, rhombische Krystalle von amidosulfonsaurem Kali aus.

Die freie Amidosulfonsäure ist eine sehr beständige, gut krystallisierende Verbindung, die in Wasser schwerer löslich ist, als das Kalisalz. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung wird sie fast gar nicht zersetzt und beim Zusatz von Säuren nur langsam angegriffen. Alkalien scheinen sie leichter zu spalten.

Berglund hat diese Säure eingehend untersucht. Sie krystallisiert rhombisch.

Raschig[1]) fand eine neue elegante Darstellungsweise der Amidosulfonsäure aus Hydroxylamin und schwefliger Säure, nach der Gleichung:

$$HCl \,.\, HONH_2 + HSO_2 \,.\, OH = HCl + H_2N - SO_3H.$$

Man sättigt eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit gasförmiger schwefliger Säure unter Kühlung, lässt einige Zeit stehen und dampft dann auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein. Beim Erkalten krystallisiert Amidosulfonsäure in reichlicher Menge aus. Die Mutterlauge liefert noch ein wenig davon, scheidet aber auch schwefelsaures Ammon ab.

F. Krafft[2]) und E. Bourgeois haben bei ihren Versuchen über Imidosulfonsäure Amidosulfonsäure mit organischen Substanzen kondensiert. Da nach dem Verfahren von Raschig nur kleinere Mengen von Amidosulfonsäure zu beschaffen waren, so haben sie eine konzentrierte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Schwefeldioxyd in der Kälte gesättigt und mit diesem Gase durch etwa zweitägiges Durchleiten eines langsamen Stromes andauernd gesättigt gehalten. Sie bekamen aus je 100 g Hydroxylaminchlorhydrat, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 40° arbeitend, jedesmal reichlich 60 g Amidosulfonsäure. Dieselbe scheidet sich in glänzenden Krystallkrusten ab und lässt, abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, durch einmaliges Umkrystallisieren aus nur schwach erwärmtem Wasser, das nach der Auflösung mit Alkohol versetzt und stark abgekühlt wird, sich völlig frei von Chlor und Schwefelsäure erhalten.

Beim Arbeiten mit Amidosulfonsäure muss darauf Rücksicht genommen werden, dass dieselbe in der Wärme unter Wasseraufnahme leicht in Ammoniumbisulfat übergeht. Es geschieht dies schon, wenn man

[1]) Liebig's Ann. 241, p. 209.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXV, 472.

sie in feuchter Luft andauernd auf 130—140° erhitzt. Die Amidosulfonsäure vereinigt sich in der Wärme aber auch mit Alkoholen; man erhält dann auf Zusatz von Äther zu den eingeengten alkoholischen Lösungen alkylsulfonsaure Ammoniaksalze in grosser Reinheit.

Die bei nachstehenden Versuchen angewandte Amidosulfonsäure ist teils nach dem Verfahren von Krafft, teils nach dem von Raschig dargestellt worden. Eine Darstellung nach letzterem lieferte prachtvolle centimetergrosse rhombische Krystalle.

Über das Verhalten der Amidosulfonsäure gegen organische Verbindungen liegen bis jetzt nur wenige Erfahrungen vor. F. Krafft und E. Bourgeois[1]) studierten die Einwirkung einiger Alkohole und des Benzalchlorids auf Amidosulfonsäure. Sie fanden, dass erstere mit der Säure alkylschwefelsaure Ammonsalze bilden, während aus Benzalchlorid und Amidosulfonsäure die leicht zersetzliche Benzenylimidosulfonsäure entsteht.

Da es nicht ausgeschlossen erschien, durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen zum Sulfamid[2]) $NH_2 . SO_2 . NH_2$, bezüglich zu Substitutionsprodukten desselben vom Typus $R . NH . SO_2 . NH_2$ zu gelangen, so wurden Versuche in dieser Richtung angestellt, welche jedoch ein anderes, allerdings nicht unerwartetes Resultat ergaben.

Beim Erhitzen der Amidosulfonsäure mit alkoholischem Ammoniak wurden nur amidosulfonsaures und äthylschwefelsaures Ammon erhalten. Nachdem auf diese Weise das gewünschte Ziel nicht erreicht wurde, war die Hoffnung nicht ausgeschlossen, durch Anwendung des noch unbekannten Äthylesters an Stelle der freien Amidosulfonsäure dahin zu gelangen. Zur Darstellung des Esters wurde amidosulfonsaures Silber mit Jodäthyl

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXV, 472.

[2]) W. Traube, Ber. d. chem. Ges. XXV, 2472 u. XXVI, 607.

in Reaktion gebracht. Es gelang jedoch nicht, den sehr leicht zersetzlichen Ester in analysenreiner Form darzustellen, wesshalb von weiteren Versuchen Abstand genommen wurde.

Auch die Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Amidosulfonsäure führt nicht zu Sulfamidderivaten, sondern es bilden sich die Ammonsalze aromatischer Sulfaminsäuren.

So entsteht zum Beispiel aus Anilin und Amidosulfonsäure phenylsulfaminsaures Ammon

$$C_6H_5NH.SO_2ONH_4.$$

In analoger Weise wirkt auch Phenylhydrazin ein unter Bildung von phenylhydrazidosulfonsaurem Ammon $C_6H_5.NH.NH.SO_2.O.NH_4$, welches durch Oxydation mit Quecksilberoxyd glatt in benzolazosulfonsaures Ammon $C_6H_5.N:N.SO_2.ONH_4$ übergeht. Die Kaliumsalze dieser beiden Säuren wurden auf anderem Wege schon vor längerer Zeit von E. Fischer[1]) dargestellt.

Die Einwirkung des Anilins bezüglich Phenylhydrazins kann in zweierlei Art erfolgen. Entweder spaltet sich aus den beim Zusammenbringen der Komponenten entstandenen Salzen in der Wärme Wasser ab unter intermediärer Bildung der betreffenden substituierten Sulfamide, welche wieder Wasser addieren und dabei in die Ammonsalze übergehen:

$$C_6H_5NH_2 + HSO_3.NH_2 = C_6H_5.NH.SO_2.NH_2 + H_2O$$
$$= C_6H_5.NH.SO_2.O.NH_4.$$

$$C_6H_5NH.NH_2 + HSO_3NH_2 = C_6H_5NH.NH.SO_2NH_2 + H_2O$$
$$= C_6H_5NH.NH.SO_2.O.NH_4,$$

oder die Basen vereinigen sich mit der Amidosulfonsäure beim Erhitzen unter Austritt von Ammoniak,

[1]) Liebig's Ann. 190, 97, 73 und Strecker und Römer. Ber. d. chem. Ges. IV, 784.

welches sogleich von den in der ersten Phase entstandenen freien Sulfaminsäuren gebunden wird.

$$C_6H_5NH_2 + NH_2 . SO_3H = C_6H_5 . NH . SO_3H + NH_3$$
$$= C_6H_5 . NH . SO_3 . NH_4,$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + NH_2 \cdot SO_3H = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H + NH_3$$
$$= C_6H_5NH \cdot NH \cdot SO_3 \cdot NH_4.$$

Welche der beiden Auffassungen die richtige ist, liess sich vorläufig nicht entscheiden, da es nicht gelungen ist, irgend welche Zwischenprodukte zu isolieren.

Salze der Amidosulfonsäure.

Das Silbersalz NH_2SO_3Ag wurde kürzlich von P. Fitner[1]) aus Amidosulfonsäure und Silbernitrat dargestellt. Ich erhielt dieses Salz schon vor längerer Zeit durch Sättigen einer konzentrierten wässrigen Lösung der Säure mit Silberkarbonat und Fällen des in Wasser leicht löslichen Salzes mit einem grossen Überschuss von Alkohol in nahezu quantitativer Ausbeute. Es wurde so in weissen, glänzenden, lichtbeständigen Nadeln gewonnen, welche sich beim Erhitzen unter Bildung eines gelblichen Sublimats zersetzten, wobei zugleich der Geruch nach Ammoniak und schwefliger Säure bemerkbar wurde.

Analyse:

I. Angew. Substanz = 0,554 g,
erhalt. AgCl = 0,3857 g,
ber. Prozente: Ag 52,94.
gef. 52,39 %.

II. 0,2796 gr angew. Subst.,
0,1942 gr AgCl.
gef. 52,28 %.

Das Kupfersalz bildet sich beim Digerieren einer wässerigen Lösung der Säure mit frisch gefälltem

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXVI, 2836.

Kupferhydroxyd in der Wärme. Aus der ziemlich stark eingeengten Lösung krystallisiert es in kleinen blauen Nadeln.

Das Bleisalz, aus Amidosulfonsäure und Bleikarbonat, wie das vorhergehende Salz dargestellt, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als farbloses Öl gefällt, welches nach einiger Zeit in kurzen Nadeln krystallisiert. Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung tritt langsam Zersetzung unter Abscheidung von Bleisulfat ein.

Äthylester.

$NH_2 . SO_3 . C_2H_5$.

Jodäthyl wirkt auf das mit Alkohol verriebene amidosulfonsaure Silber schon in der Kälte ein, wobei sich die Mischung erwärmt und die gelbe Farbe des Jodsilbers annimmt. Die Reaktion beendigt man durch schwaches Erwärmen. Der Ester wird durch absoluten Alkohol, in welchem er sich löst, vom Jodsilber getrennt.

Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt die Verbindung als farblose zähe Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destilliert und sich in jedem Verhältnisse in Wasser und Alkohol, nicht aber in Äther, löst. Bei längerem Stehen, besonders in feuchter Luft, setzen sich aus der Flüssigkeit Krystalle ab, welche durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther in glänzenden Blättern erhalten werden. Diese Substanz, anfänglich für den reinen Ester gehalten, erwies sich später als äthylschwefelsaures Ammoniak. Diese Umwandlung des Amidoesters in das Ammonsalz geht besonders rasch in wässriger Lösung vor sich. Auch beim Erhitzen des rohen Esters mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenem Rohre auf 160° wurde äthylschwefelsaures Ammon erhalten.

Amidosulfonsäure und Anilin.

Amidosulfonsaures Anilin.

$NH_2 . SO_3H . NH_2 . C_6H_5.$

Amidosulfonsäure wird in Wasser gelöst und dazu ein wenig mehr als die berechnete Menge Anilin gegeben, welches sich rasch löst. Aus der konzentrierten wässrigen Lösung krystallisiert das Salz in grossen farblosen Blättern, die sich mässig in heissem Alkohol, garnicht in Äther lösen. Aus Alkohol erhält man es ebenfalls in weissen glänzenden Blättern vom Schmp. 148—149°.

Bei längerem Erhitzen der alkoholischen Lösungen tritt partielle Zersetzung ein, ebenso wird auch die wässrige Lösung schon in der Kälte unter Grünfärbung langsam verändert.

Analyse:

Angew. Subst. = 0,227 g,
erh. $BaSO_4$ = 0,28 g,
Ber. für $C_6H_{10}N_2SO_3$.
Prozente: S 16,84.
Gef. Prozente S 16,94.

Phenylsulfaminsaures (anilidosulfonsaures) Ammon.

$C_6H_5 . NH . SO_3 . NH_4$

Zur Darstellung dieses Salzes erhitzt man 1 Teil feingepulverte Amidosulfonsäure mit 5—6 Teilen frisch destilliertem Anilin in einem Kölbchen zum Sieden. Die Säure löst sich allmählich zum grösseren Teil in der siedenden Flüssigkeit auf, wobei sich geringe Wasserabspaltung und schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar machen. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Ammonsalzes, sodass die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei gesteht. Man unterbricht nun das Erhitzen und behandelt den erkalteten Kolbeninhalt zur Entfernung des unangegriffenen Anilins mit Äther.

Der krystallinische Rückstand wird zur Reinigung aus wenig Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert. Ist das Salz gefärbt, was manchmal vorkommt, besonders wenn zulange erhitzt wurde, so behandelt man seine wässrige Lösung in der Wärme mit Tierkohle. Man erhält dann das Salz in weissen Blättchen, welche sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr schwer in heissem Alkohol, gar nicht in Äther, Ligroïn, Essigäther und Benzol lösen. Die Krystalle zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Schwärzung.

Analyse:

Angew. Substanz: = 0,197 g,
erhaltenes $BaSO_4$: = 0,237 g.

Berechnet für $C_6H_{10}N_2SO_3$.
Prozente: S 16,84.
Gefundene „ „ 16,52.

Amidosulfonsäure und Phenylhydrazin.

Amidosulfonsaures Phenylhydrazin.

$NH_2SO_3H \,.\, NH_2 \,.\, NH \,.\, C_6H_5$,

wurde wie das entsprechende Anilinsalz dargestellt. Es krystallisiert in grossen, weissen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und heissem Alkohol lösen und nicht ganz scharf bei 124° schmelzen.

Analyse:

I. 0,1461 g Substanz gaben
0,0723 g H_2O entsprechend
0,00803253 g H und
0,1865 g CO_2 entsprechend
0,05085855 g C.

Berechnet für $C_6H_{11}N_3SO_3$:	Gefunden:
H = 5,37 %,	5,49 %,
C = 35,12 %.	34,81 %.

II. 0,2914 g Substanz gaben
0,329 g $BaSO_4$ entsprechend
0,04518 g S.

Berechnet für $C_6H_{11}N_3SO_3$:	Gefunden:
S = 15,6%	15,5%

Phenylhydrazidosulfosaures (benzolhydrazosulfonsaures) Ammon.

$C_6H_5 . NH . NH . SO_3 . NH_4$.

1 Teil feingepulverte Amidosulfonsäure wird in einem Kolben mit 6 Teilen Phenylhydrazin gemischt, wobei unter Freiwerden von Wärme Salzbildung eintritt. Man erhitzt hierauf vorsichtig zum schwachen Sieden. Die Säure wird vom Phenylhydrazin im Gegensatz zum Anilin leicht und vollständig gelöst. Die Reaktion tritt unter schwacher Wasser- und Ammoniakabspaltung ein. Erhitzt man zu stark, so geht die Einwirkung weiter, die Gasentwicklung wird heftig und schliesslich verwandelt sich die ganze Masse in amorphe, undefinirbare Produkte, welche teilweise unter Schäumen aus dem Gefässe herausgedrängt werden. Um einer derartigen unerwünschten Zersetzung vorzubeugen, empfiehlt es sich, wenn die Reaktion heftig zu werden droht, etwas kaltes Phenylhydrazin nachzugiessen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus Blättchen bestehenden Krystallbrei des Ammonsalzes, welches durch Waschen mit Äther von überschüssigem Phenylhydrazin und geringen Mengen färbender Produkte befreit wird.

Die Ausbeute ist bei gelungener Operation quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in glänzenden, flachen, weissen Nadeln, welche bei 208° unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol, fast gar nicht in Äther und Benzol lösen.

Analyse:

I. Angew. Substanz = 0,1144 g erh. 22 ccm Stickstoff bei 24° C. und 737 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_6H_{11}N_3SO_3$:	Gefunden:
N = 20,49 %	N = 20,89 %

II. 0,176 g Substanz erh. 33,2 ccm N bei 23° C. und 734 mm Barometerstand.

Gefunden: 20,51 %.

III. 0,2373 g Subst. gaben 0,1178 g H_2O,
entsprechend 0,01308758 g H und
0,3076 g CO_2,
entsprechend 0,08388252 g C.

Berechnet für $C_6H_{11}N_3SO_3$:	Gefunden:
H = 5,51 %,	H = 5,37 %,
C = 35,35 %.	C = 35,12 %.

IV. 0,166 g Substanz gaben:
0,214 g CO_2,
0,085 g H_2O.

Gefunden:
H = 5,67 %,
C = 35,15 %.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Quecksilberchlorid eine hellgraue Fällung und mit Silbernitrat einen Silberspiegel.

Benzolazosulfonsaures Ammon.

$C_6H_5 . N_2 . SO_3NH_4$.

Wie schon eingangs erwähnt, wird das vorstehend beschriebene Hydrazosalz durch Quecksilberoxyd leicht zu der in der Überschrift genannten Azoverbindung oxydiert:

$$C_6H_5.NH.NH.SO_3.NH_4 + HgO = C_6H_5.N:N.SO_3.NH_4 + H_2O + Hg.$$

Behufs Darstellung wird das phenylhydrazidosulfonsaure Ammon in der 6—8fachen Menge absolutem Alkohol suspendiert, ein Überschuss von Quecksilberoxyd zugegeben und die Mischung ungefähr $^1/_4$ Stunde rückfliessend gekocht. Die Oxydation geht rasch und vollständig vor sich, wobei das gebildete Azosalz mit rotgelber Farbe in Lösung geht. Aus der filtrierten und passend eingeengten Lösung krystallisiert es in schönen, gelben Blättchen oder flachen Nadeln, welche bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in Alkohol viel leichter löslich wie die Hydrazoverbindung; auch von Wasser wird es in reichlicher Menge aufgenommen.

Analyse:

I. 0,1891 g Substanz gaben 0,0813 g H_2O,
entsprechend 0,00903243 g H und
0,242 g CO_2,
entsprechend 0,0659934 g C.

Berechnet für $C_6H_9N_3SO_3$:	Gefunden:
C = 35,47 %,	34,90 %,
H = 4,43 %.	4,77 %.

II. 0,2479 g Substanz gaben
0,2935 g $BaSO_4$ entsprechend,
0,040309 g S.

Berechnet für $C_6H_9N_3SO$:	Gefunden:
S = 15,76.	S = 16,26 %.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt durch Umsetzung mit conc. Kali- und Natronlauge die entsprechenden Alkalisalze in Form gelber Blättchen.

Das Silbersalz $C_6H_5 . N : N . SO_3Ag$ fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur mässig konzentrierten, wässrigen Lösung des Ammonsalzes in prächtigen, goldglänzenden Blätter aus, welche sich schwer in Wasser, gar nicht in Alkohol und Äther lösen.

Das Salz verpufft beim Erhitzen.

Analyse:

0,343 g Substanz gaben
0,1662 g AgCl entsprechend,
0,1251 g Ag.

Berechnet für $C_6H_5N_2SO_3Ag$:	Gefunden:
Ag = 36,86 %	Ag = 36,47 %

Wird das in wenig Wasser fein verteilte Silbersalz mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, so resultiert eine rote Lösung der freien Benzolazosulfonsäure, welche aber infolge ihrer Unbeständigkeit bis jetzt nicht in fester Form erhalten werden konnte.

Äthylester.

$$C_6H_5 . N : N . SO_3 . C_2H_5.$$

Jodäthyl wirkt auf das mit Alkohol verriebene benzolazosulfonsaure Silber ziemlich energisch unter Erwärmung ein. Die Reaktion wurde durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Der so entstandene Ester löst sich in Alkohol mit dunkelroter Farbe. Wendet man an Stelle dieses Lösungsmittels Essigäther oder Benzol an, so ist eine Einwirkung des Jodäthyls auf das Silbersalz — selbst bei längerem Erhitzen — kaum wahrzunehmen. Die alkoholische Lösung des Esters, durch Filtration vom Jodsilber getrennt, wird in vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterbleibt ein zähflüssiges, dunkelrotes, ziemlich leicht zersetzliches Öl von eigentümlichem Geruche, welches, da es weder unzersetzt flüchtig ist, noch fest wurde, nicht weiter gereinigt werden konnte. Der Ester ist in jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Essigäther, schwer in Äther und Ligroïn löslich.

Analyse:

0,408 g Substanz gaben 0,477 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2SO_3$:	Gefunden:
S = 14,95 %	S = 16,06 %

Der Ester wird durch Alkalien leicht verseift; beim Kochen mit Wasser tritt ebenfalls ziemlich rasch Zersetzung ein. Selbst bei längerem Stehen in der Kälte macht sich eine von geringer Gasentwicklung begleitete Veränderung bemerkbar.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. O. Fischer in Erlangen unter Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Paal angefertigt. Es sei mir vergönnt, diesen beiden hochverehrten Herrn Lehrern für die mir erwiesene Anteilnahme und Hülfe bei dieser Arbeit auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.